

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000190

International filing date: 28 January 2005 (28.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0401156
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 April 2005 (25.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'M+leuc', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e H / 210502

REMISE EN NECESSITE DATE LIEU		RESERVE A L'INPI 06 FEV 2004 75 INPI PARIS 34 SP 0401156		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ETRE ADRESSEE ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE A L'attention de Pierre GRANET	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 2011 - PGR/db					
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale		N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale		N°		Date	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)					
PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION DES UNITES DE RAFFINAGE PAR LES BRUTS ACIDES					
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA			
Prénoms					
Forme juridique		Société Anonyme			
N° SIREN		319632790			
Code APE-NAF					
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet			
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX			
	Pays	FRANCE			
Nationalité		Française			
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80		N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)					
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»					



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE EN REGISTREMENT
DATE **6 FÉV 2004**
LIEU **75 INPI PARIS 34 SP**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI **0401156**

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom	GRANET	
Prénom	Pierre	
Cabinet ou Société	ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet La Défense 10
	Code postal et ville	92101 PARIS LA DEFENSE CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 89 68	
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)	pierre.granet@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) GRANET Pierre Mandataire		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
		(6 Février 2004)

PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION DES UNITES
DE RAFFINAGE PAR LES BRUTS ACIDES

5 La présente invention concerne le domaine du traitement des pétroles bruts acides dans les raffineries. Elle a plus spécialement pour objet un procédé de lutte contre la corrosion des unités de raffinage qui traitent des bruts acides, comprenant la mise en œuvre de composés soufrés spécifiques.

10 Les raffineries de pétrole peuvent être confrontées à un problème grave de corrosion lorsque qu'elles sont amenées à traiter certains bruts dits acides. Ces bruts acides contiennent pour l'essentiel des acides naphthéniques qui sont à l'origine de ce phénomène de corrosion très particulier, puisqu'il se produit dans un milieu liquide non-conducteur de courant électrique. Ces acides naphthéniques correspondent à des hydrocarbures cycliques saturés
15 porteurs d'un ou plusieurs groupes carboxyliques. L'acidité d'un brut pétrolier est décrite par une mesure normalisée selon la norme ASTM D 664-01. Elle est exprimée en mg de potasse nécessaire pour neutraliser 1 g de pétrole et est appelée TAN (Total Acid Number). Il est connu dans ce domaine technique qu'un pétrole brut ayant un TAN supérieur à 0,2 est qualifié d'acide, et peut
20 conduire à des dommages dans les unités d'une raffinerie.

 Cette réaction de corrosion dépend fortement des conditions locales telles que, par exemple, la température et la nature métallique de la paroi dans l'unité concernée, la vitesse spatiale de l'hydrocarbure, et la présence d'une interface gaz-liquide. Ainsi, même après d'importants travaux sur le sujet, les
25 raffineurs rencontrent de grandes difficultés pour prévoir l'importance des réactions de corrosion et leur localisation.

 L'une des solutions industrielles à ce problème de corrosion consiste à utiliser des équipements en aciers inoxydables, soit des alliages de fer avec notamment du chrome et du molybdène. Cependant, cette solution reste peu
30 employée en raison de du coût d'investissement élevé. Ce choix, de plus, doit de préférence s'envisager lors de la conception de la raffinerie car les aciers inoxydables présentent des propriétés mécaniques inférieures à celles des

aciers au carbone qui sont normalement utilisés et nécessitent une infrastructure adaptée.

L'existence de ces difficultés techniques pour traiter les bruts acides a ainsi pour conséquence que ces bruts sont en général vendus aux raffineurs à un niveau de prix inférieur à celui des bruts standards.

Une autre solution au problème du traitement d'un pétrole brut acide, utilisée par les raffineurs dans la pratique, consiste à le diluer par un autre brut pétrolier non acide, de façon à obtenir une acidité moyenne faible, par exemple inférieure au seuil de 0,2 de TAN. Dans ce cas, la concentration en acide naphthénique devient suffisamment faible pour générer des vitesses de corrosion acceptables. Cette solution reste cependant d'une portée limitée. En effet, certains bruts acides présentent des TAN supérieurs à 2, ce qui plafonne leur utilisation à au plus 10% du volume total de bruts entrant dans la raffinerie. D'autre part, certains mélanges de bruts conduisent parfois à l'effet inverse recherché même après dilution, c'est-à-dire à une accélération des réactions de corrosion par les acides naphthéniques.

Une autre approche pour lutter contre ce problème de corrosion est l'introduction dans le pétrole brut acide à traiter d'additifs chimiques inhibant ou prévenant l'attaque de la paroi métallique de l'unité concernée. Cette voie est souvent très économique par comparaison à celle consistant à utiliser les aciers ou alliages spéciaux indiquée précédemment.

Des travaux de laboratoire, comme celui de Turnbull (Corrosion-November 1998 dans Corrosion, volume 54, N°11, page 922) ont envisagé d'ajouter des petites quantités (de l'ordre de 0,1 %) d'hydrogène sulfuré dans le pétrole brut, pour réduire la corrosion par les acides naphthéniques. Cette solution n'est, cependant, pas applicable en raffinerie car l'hydrogène sulfuré, gazeux à température ambiante, est très toxique ce qui rend les conséquences d'une fuite extrêmement graves et en limite l'emploi. De plus, à plus haute température, l'hydrogène sulfuré devient lui-même très corrosif et conduira, dans d'autres parties de la raffinerie, à une aggravation de la corrosion généralisée.

Le brevet US 5182013 décrit pour résoudre ce même problème de corrosion l'utilisation d'autres composés soufrés, à savoir des polysulfures de radicaux alkyle de 6 à 30 atomes de carbone.

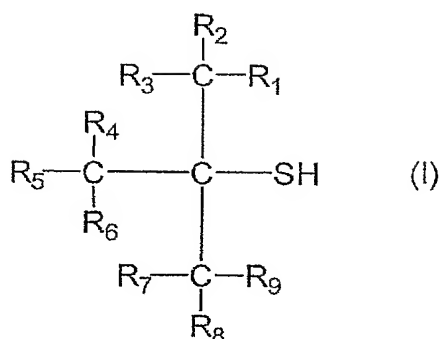
Plus récemment, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de soufre et de phosphore a été également décrite.

Ainsi, le brevet EP 742277 décrit l'action inhibitrice d'une combinaison d'un phosphate de trialkyle et d'un polysulfure organique. Le brevet US 5552085 recommande l'emploi de composés thiophosphorés comme des organo thiophosphates ou thiophosphites. Le brevet AU 693975 divulgue comme inhibiteur un mélange de phosphate de trialkyle et d'esters phosphoriques de phénol sulfurisé neutralisé à la chaux.

Toutefois les organophosphorés sont d'une manipulation très délicate, en raison de leur haute toxicité. Ce sont de plus des poisons pour les catalyseurs d'hydrotraitements installés pour purifier les coupes d'hydrocarbures issues des distillations atmosphériques et sous vide. Pour ces deux raisons au moins, leur utilisation dans le domaine du raffinage n'est pas souhaitable.

Les bruts pétroliers contiennent une grande variété de composés organosoufrés dont les alkylmercaptans font partie. De manière surprenante, il a été trouvé qu'une famille particulière d'alkylmercaptans, les composés dont la fonction mercaptan est portée par un carbone tertiaire, permettent d'inhiber la corrosion par les acides naphthéniques, d'une façon plus efficace que les polysulfures organiques, et sans qu'il soit nécessaire d'introduire en outre des inhibiteurs phosphorés.

L'invention a donc pour objet un procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois métalliques d'une unité de raffinage, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité d'une quantité efficace d'un ou plusieurs composé(s) hydrocarbonés comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de formule :



dans laquelle les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, aryle ou alkylaryle, ces radicaux pouvant
 5 contenir éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ou le soufre.

Les mercaptans dont la mise œuvre est préférée selon l'invention sont des mercaptans tertiaires de formule brute $C_nH_{2n+1}-SH$ dans laquelle n est compris entre 8 et 14.

10 Le tertiododécylmercaptan est un composé de formule (I) plus particulièrement préféré, pris isolément ou sous forme d'un mélange complexe comprenant des mercaptans tertiaires de 10 à 14 atomes de carbone dans lequel il est présent à une teneur supérieure à 50% en poids. Un tel mélange est généralement préparé industriellement par addition de l'hydrogène sulfuré
 15 sur une coupe oléfinique telle que le tétrapropylène, et vendu sous la dénomination de tertiododécylmercaptan.

La quantité de composé(s) de formule (I) à ajouter au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité de raffinage correspond généralement à une concentration, exprimée en poids équivalent de soufre dudit composé par
 20 rapport au poids du courant d'hydrocarbure, comprise entre 1 et 1000 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm. On pourra tout en restant dans ce domaine de concentration, fixer une teneur élevée au démarrage du procédé selon l'invention, puis réduire ensuite cette teneur à une dose de maintien.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de traiter des
 25 courants d'hydrocarbures, notamment des pétroles bruts, dont le TAN est supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

La température de mise en œuvre du procédé correspond à celle à laquelle se produisent les réactions de corrosion par les acides naphthéniques,

et est généralement comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

L'addition du composé de formule (I) dans le courant d'hydrocarbure peut être réalisée soit à l'entrée même de l'unité (simultanément au courant d'hydrocarbure à traiter), pour un traitement global de la corrosion, soit dans la partie de l'unité où a lieu la réaction de corrosion pour un traitement localisé. Cette addition peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, assurant un contrôle du débit d'injection et une bonne dispersion de l'additif dans l'hydrocarbure, par exemple au moyen d'une buse ou d'un mélangeur.

On entend par parois métalliques de l'unité de raffinage dont la corrosion peut être prévenue par le procédé selon l'invention, toutes les parois susceptibles d'être en contact avec le courant d'hydrocarbure acide à traiter. Il peut donc s'agir aussi bien de la paroi interne proprement dite d'unités telles que les tours de distillation atmosphérique et sous vide, que de la surface des éléments internes à celles-ci comme leurs plateaux ou garnissages, ou encore des éléments périphériques à celles-ci, comme leurs lignes de soutirage et d'entrée, les pompes, fours de préchauffage, ou échangeurs de chaleur, dès lors que ces éléments sont portés à une température locale comprise entre 200 et 450°C.

Comme exemple non limitatif de courant d'hydrocarbure à traiter conformément au procédé selon l'invention, on trouve le brut pétrolier, le résidu de distillation atmosphérique, les coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que le distillat et le résidu sous vide issus de la distillation sous vide.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés dans un but limitatif de sa portée.

Dans ces exemples, on met en œuvre un test de corrosion dont les conditions sont données ci-après.

Description du test de corrosion :

Ce test met en œuvre une poudre de fer simulant une surface métallique, et une huile minérale dans laquelle est dissous un mélange d'acides naphthéniques, simulant un courant de brut acide. Les caractéristiques de ces réactifs sont les suivantes :

- huile minérale blanche ayant pour densité 0,838

- poudre de particules de fer sphériques, ayant une granulométrie de - 40+70 mesh (soit d'environ 212 à 425 μm)

- mélange d'acides naphthéniques ayant de 10 à 18 atomes de carbone, un point d'ébullition compris entre 270 et 324 °C et une masse molaire moyenne de 244 g/mol.

On introduit dans un réacteur en verre de 150 ml, équipé d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant à eau, et muni d'un système d'agitation et de mesure de la température :

- 70 ml (soit 58,8 g) de l'huile minérale,
- 2 g de la poudre de fer,
- 2,8 g du mélange d'acide naphthénique.

Le TAN initial du mélange réactionnel est égal à 10.

Ces réactifs sont maintenus en contact durant 2 heures à une température de 250°C, sous atmosphère d'azote sec pour éviter des réactions d'oxydation.

A la fin de l'essai, la concentration en fer dissous dans le milieu est déterminée par une méthode classique mettant en œuvre une minéralisation d'un échantillon, une reprise du résidu dans de l'eau acidifiée et le dosage par une torche à plasma.

Cette concentration en fer dissous (exprimée en ppm) est directement proportionnelle à la vitesse de la corrosion de la poudre de fer générée par le mélange d'acides naphthéniques présent dans l'huile minérale.

EXEMPLE 1 (Comparatif) : Essai de référence en l'absence d'inhibiteur

L'essai précédent est mis en œuvre sans addition de composé de formule (I), avec 2 répétitions.

Les résultats sont indiqués dans le tableau (I) ci-après.

Tableau I

	Concentration en fer (ppm)
essai 1	180
essai 2	227
Moyenne	203,5

5 **EXEMPLE 2 : Essais en présence d'alkylmercaptans tertiaires**

On répète l'exemple 1 en ajoutant à l'huile minérale, lors de la charge du réacteur, du tertiononylmercaptan ou du tertiododécylmercaptan. Ces produits sont des mélanges d'alkylmercaptans tertiaires centrés respectivement sur les composés contenant 9 et 12 carbones. La teneur de ces dérivés est calculée de façon à obtenir une concentration correspondante de 500 ppm massique en soufre dans l'huile minérale présente dans le réacteur.

On obtient les résultats rassemblés dans le tableau II suivant.

15 Dans ce tableau a été également indiqué le taux d'inhibition de la corrosion entraînée par le mélange d'acide naphthénique. Ce taux est exprimé en % et est définie par la formule :

$$inhibition (\%) = \left(1 - \frac{[Fer]_{avec\ inhibiteur}}{[Fer]_{sans\ inhibiteur}} \right) \times 100$$

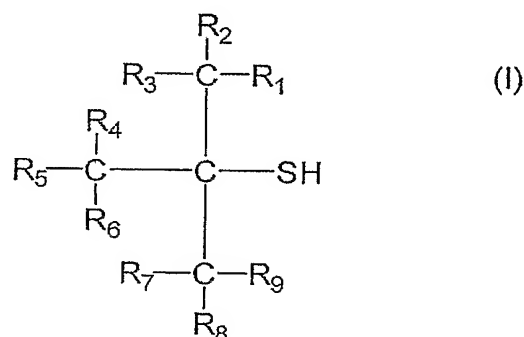
20 dans laquelle [Fer] est la concentration en fer dissous mesurée avec ou sans inhibiteur, la concentration en fer sans inhibiteur étant égale à 203,5 ppm conformément à l'exemple 1.

Tableau II

Composé de formule (I)	Concentration en fer (ppm)	Taux d'inhibition (%)
tertiononylmercaptan	48	76 %
tertiododécylmercaptan	<0,2	> 99,9 %

REVENDICATIONS

1. Procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois métalliques d'une unité de raffinage, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité d'une quantité efficace d'un ou plusieurs composé(s) hydrocarbonés comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de formule :



- dans laquelle les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, aryle ou alkylaryle, ces radicaux pouvant contenir éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ou le soufre.

15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé de formule (I) un mercaptan tertiaire de formule brute $C_nH_{2n+1}-SH$ dans laquelle n est compris entre 8 et 14.

20

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme composé de formule (I) le tertiododécylmercaptan.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de composé de formule (I) correspond à une concentration, exprimée en poids équivalent de soufre par rapport au poids du courant d'hydrocarbure, comprise entre 1 et 1000 ppm, de préférence entre 5 et 200 ppm.

25

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter a un TAN supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

5

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

10

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter est choisi parmi le brut pétrolier, le résidu de distillation atmosphérique, les coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que le distillat et le résidu sous vide correspondant.

15



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 2011 - PGR/db
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		04 01116
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION DES UNITES DE RAFFINAGE PAR LES BRUTS ACIDES		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA 4-8, Cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	HUMBLLOT
	Prénoms	Francis
	Adresse	Rue
		720, Route de Tus
		Code postal et ville
		161431010 LANNEPLAA
	Société d'appartenance (facultatif)	
	GROUPEMENT DE RECHERCHE DE LACQ	
2	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
3	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
 GRANET Pierre Mandataire (6 Février 2004)		

